

含相邻五元环的富勒烯及相关衍生物的燃烧合成、分离和表征研究

陈建华

指导教师

郑兰荪院士

黄荣彬教授

谢素原教授

厦门大学

学校编码: 10384

学 号: 20520070153581

分类号_____密级_____

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

含相邻五元环的富勒烯及相关衍生物的
燃烧合成、分离和表征研究

Studies on the Synthesis, Separation and Characterization
of Isolated-Pentagon-Ring-Incorporating Fullerenes and
Related Derivative from Flame

陈 建 华

指导教师姓名: 郑 兰 荪 院 士

黄 荣 彬 教 授

谢 素 原 教 授

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2010 年 07 月

论文答辩时间: 2010 年 08 月

学位授予日期: 2010 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2010 年 08 月



Studies on the Synthesis, Separation and Characterization of Isolated- Pentagon-Ring-Incorporating Fullerenes and Related Derivatives from Flames

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Doctor Philosophy

By

Jian-Hua Chen

Supervised by

Prof. Lan-Sun Zheng, Prof. Rong-Bin Huang & Prof. Su-Yuan Xie

Department of Chemistry

Xiamen University

August, 2010

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人：

年 月 日

目 录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪 论	1
1.1 富勒烯的合成	2
1.1.1 与本课题组研究相关的富勒烯合成方法	2
1.1.1.1 石墨电弧放电法	3
1.1.1.2 液相电弧法	3
1.1.1.3 辉光放电法	4
1.1.1.4 微波等离子体法	4
1.1.1.5 激光溅射法	5
1.1.1.6 四氯化碳溶剂热合成	5
1.1.1.7 有机合成法	5
1.1.1.8 火焰燃烧法	6
1.1.2 富勒烯的其他合成方法	8
1.1.2.1 石墨激光汽化法	8
1.1.2.2 石墨高频电炉加热蒸发法	8
1.1.2.3 石墨太阳能蒸发法	8
1.1.2.4 多环芳烃热裂解法	8
1.2 富勒烯的提取	9
1.3 富勒烯的分离	10
1.3.1 非色谱法	10
1.3.1.1 升华法	10
1.3.1.2 重结晶法	10
1.3.1.3 化学法	10
1.3.2 色谱法	11
1.3.2.1 经典柱色谱法	11
1.3.2.2 高效液相色谱法	12
1.4 富勒烯形成机理研究	13
1.4.1 富勒烯形成机理的研究现状	13

1.4.1.1 五元环道路	13
1.4.1.2 富勒烯道路	13
1.4.1.3 大环道路	14
1.4.1.4 石墨烯道路	15
1.4.2 Stone-Wales(pyracylene)转变	16
1.5 Non-IPR 富勒烯	17
1.5.1 “独立五元环”规则(简称 IPR)	17
1.5.2 稳定 non-IPR 富勒烯的途径	18
1.5.2.1 内嵌方式	18
1.5.2.2 外接方式	19
1.5.2.3 其他方式	20
1.6 本课题的提出	21
参 考 文 献	23
第二章 燃烧及其产物的粗分与 HPLC-MS 分析	35
2.1 引言	35
2.2 烟灰合成方法	36
2.2.1 合成装置	36
2.2.2 本装置的操作方法	39
2.2.3 本装置的优缺点	39
2.2.4 烟灰合成条件探索	40
2.3 实验部分	43
2.3.1 实验试剂	43
2.3.2 实验仪器	43
2.3.3 实验条件	44
2.3.3.1 色谱分析条件	44
2.3.3.2 质谱分析条件	44
2.4 结果与讨论	45
2.4.1 燃烧产物分析	45
2.4.2 第一轮分离条件	48
2.4.3 第一轮分离所得各组分的 HPLC-MS 分析	49
2.4.3.1 组分 1 的分析	50
2.4.3.2 组分 2 的分析	51

2.4.3.3 组分 3 的分析	52
2.4.3.4 组分 4 的分析	53
2.4.3.5 组分 5 的分析	54
2.4.3.6 组分 6 的分析	55
2.4.3.7 组分 7 的分析	56
2.4.3.8 组分 8 的分析	57
2.4.3.9 组分 9 的分析	58
2.4.3.10 组分 10 的分析	59
2.4.3 粗产物的后续分离	60
2.5 本章小结	61
参 考 文 献	63
第三章 小富勒烯[50]: $C_{50}H_{10}$ 的合成、分离、结构与性质	65
3.1 引言	65
3.2 实验部分	66
3.2.1 试剂	66
3.2.2 分离及表征	66
3.2.2.1 高效液相色谱	66
3.2.2.2 质谱	67
3.2.2.3 核磁共振波谱	67
3.2.2.4 紫外吸收光谱	67
3.2.2.5 荧光光谱	67
3.2.2.6 红外吸收光谱和拉曼光谱	67
3.2.2.7 循环伏安	67
3.2.3 产物的合成、提取和制备性分离	68
3.2.3.1 产物的合成	68
3.2.3.2 产物的提取	68
3.2.3.3 产物的分离	69
3.2.3.4 产物的纯化	69
3.3 结果与讨论	69
3.3.1 合成条件的探索	69
3.3.2 提取方法的选择	70
3.3.3 目标产物的分离	70

3.3.4 C ₅₀ H ₁₀ 的结构表征及性质的测试	72
3.3.4.1 C ₅₀ H ₁₀ 的组成确定	72
3.3.4.2 C ₅₀ H ₁₀ 的结构确定	74
3.3.4.3 C ₅₀ H ₁₀ 的红外吸收光谱和拉曼光谱	78
3.3.4.4 C ₅₀ H ₁₀ 的紫外-可见光谱	80
3.3.4.5 C ₅₀ H ₁₀ 的荧光光谱	81
3.3.4 C ₅₀ H ₁₀ 的性质	82
3.4 烟灰中的其它 non-IPR 富勒烯	85
3.5 本章小结	85
参 考 文 献	87
第四章 燃烧产物中富勒烯衍生物的分离与表征	91
4.1 引言	91
4.2 实验部分	92
4.2.1 实验试剂	92
4.2.2 实验仪器	92
4.2.3 实验分析与分离色谱柱	92
4.3 结果与讨论	93
4.3.1 富勒烯衍生物的分析	93
4.3.2 富勒烯衍生物 C ₆₀ (C ₁₄ H ₁₀)的分离与表征	93
4.3.2.1 组分 3 的第一轮分离条件探索	93
4.3.2.2 C ₆₀ (C ₁₄ H ₁₀)的色谱分离	95
4.3.2.3 C ₆₀ (C ₁₄ H ₁₀)的质谱表征	96
4.3.2.4 C ₆₀ (C ₁₄ H ₁₀)的核磁共振谱(NMR)表征	98
4.3.2.4 C ₆₀ (C ₁₄ H ₁₀)的紫外光谱(UV-Vis)表征	100
4.3.3 富勒烯衍生物 C ₇₀ (C ₁₄ H ₁₀)的分离与表征	101
4.3.3.1 组分 7 的色谱分离	101
4.3.3.2 C ₇₀ (C ₁₄ H ₁₀)的质谱表征	105
4.3.3.3 C ₇₀ (C ₁₄ H ₁₀)的核磁共振谱(NMR)表征	107
4.3.3.4 C ₇₀ (C ₁₄ H ₁₀)的紫外光谱(UV-Vis)表征	109
4.3.4 富勒烯氢化物 C ₇₁ H ₂ 的分离与表征	109
4.3.4.1 C ₇₁ H ₂ 的色谱分离	109
4.3.4.2 C ₇₁ H ₂ 的质谱表征	112

4.3.4.3 $C_{71}H_2$ 的核磁共振谱(NMR)表征	113
4.3.4.4 $C_{71}H_2$ 的紫外光谱(UV-Vis)表征	115
4.3.5 烟灰中的其他富勒烯衍生物	116
4.4 本章小结	117
参 考 文 献	118
第五章 燃烧产物中富勒烯氢化物及多环芳烃(酮)的分离与表征	120
5.1 引言	120
5.2 实验部分	121
5.2.1 实验试剂	121
5.2.2 实验仪器	121
5.2.3 实验分析与分离色谱柱	121
5.3 结果与讨论	122
5.3.1 富勒烯氢化物 $C_{60}H_8$ 的分离与表征	122
5.3.1.1 $C_{60}H_8$ 的色谱分离	122
5.3.1.2 $C_{60}H_8$ 的质谱表征	123
5.3.1.3 $C_{60}H_8$ 的核磁共振谱(NMR)表征	124
5.3.1.4 $C_{60}H_8$ 的紫外光谱(UV-Vis)表征	125
5.3.2 富勒烯氢化物 $C_{60}H_{10}$ 的分离与表征	127
5.3.2.1 $C_{60}H_{10}$ 的色谱分离	127
5.3.2.2 $C_{60}H_{10}$ 的质谱表征	129
5.3.2.3 $C_{60}H_{10}$ 的核磁共振谱(NMR)表征	130
5.3.2.4 $C_{60}H_{10}$ 的紫外光谱(UV-Vis)表征	131
5.3.3 多环芳烃(酮) $C_{36}H_{16}O_2$ 的分离与表征	132
5.3.3.1 $C_{36}H_{16}O_2$ 的色谱分离	132
5.3.3.2 $C_{36}H_{16}O_2$ 的质谱表征	134
5.3.3.2 $C_{36}H_{16}O_2$ 的核磁共振谱(NMR)表征	136
5.4 本章小结	137
参 考 文 献	138
第六章 燃烧法合成富勒烯的工作总结和展望	140
附录	144
致谢	145

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Synthesis of fullerenes	2
1.1.1 The methods related to our researches	2
1.1.1.1 Graphite arc-discharge	3
1.1.1.2 Liquid arc	3
1.1.1.3 Glowing discharge	4
1.1.1.4 Microwave plasma	4
1.1.1.5 Laser ablation	5
1.1.1.6 Solvothermal synthesis with CCl_4 as solvent	5
1.1.1.7 Organic synthesis	5
1.1.1.8 Combustion	6
1.1.2 Other synthesis approaches	8
1.1.2.1 Graphite laser vaporization	8
1.1.2.2 High frequency furnace vaporization of graphite	8
1.1.2.3 Solar vaporization of graphite	8
1.1.2.4 Pyrolysis of PAHs	8
1.2 Extraction of fullerenes	9
1.3 Separation of fullerenes	10
1.3.1 Non-LC methods	10
1.3.1.1 Sublimation	10
1.3.1.2 Recrystallization	10
1.3.1.3 Chemical methods	10
1.3.2 LC methods	11
1.3.2.1 Traditional TLC	11
1.3.2.2 HPLC	12
1.4 Fullerene formation mechanism	13
1.4.1 The proposed mechanism	13
1.4.1.1 Pentagon road	13
1.4.1.2 Fullerenen road	13

1.4.1.3 Coalescence and annealing from carbon rings	14
1.4.1.4 Graphene road	15
1.4.2 Stone-Wales(pyracylene) transformation.....	16
1.5 Non-IPR fullerenes	17
1.5.1 Isolated Pentagon Rule (IPR).....	17
1.5.2 Approaches to stabilizing non-IPR fullerenes.....	18
1.5.2.1 non-IPR fullerenes stabilized by endohedral derivatization.....	18
1.5.2.2 non-IPR fullerenes stabilized by exohedral derivatization.....	19
1.5.2.3 Ohter approaches.....	20
1.6 The working-out of the subject	21
References.....	23
Chapter 2 Synthesis of soot from combustion, separation and HPLC-MS analysis of crude products	35
2.1 Introduction	35
2.2 Synthesis of pristine soot.....	36
2.2.1 Equipment.....	36
2.2.2 Operation.....	39
2.2.3 Advantages and disadvantages.....	39
2.2.4 Optimizing the conditions.....	40
2.3 Experimentation	43
2.3.1 Reagents.....	43
2.3.2 Instruments.....	43
2.3.3 Conditions.....	44
2.3.3.1 Chromatographic analysis	44
2.3.3.2 Mass spectrometric analysis.....	44
2.4 Results and discussion.....	45
2.4.1 Analysis of the combustion products	45
2.4.2 Conditions for the first cyclic separation.....	48
2.4.3 HPLC-MS analysis of components obtained by the first cyclic separation.....	49
2.4.3.1 Analysis of component 1	50
2.4.3.2 Analysis of component 2	51
2.4.3.3 Analysis of component 3	52
2.4.3.4 Analysis of component 4	53
2.4.3.5 Analysis of component 5	54
2.4.3.6 Analysis of component 6	55

2.4.3.7 Analysis of component 7	56
2.4.3.8 Analysis of component 8	57
2.4.3.9 Analysis of component 9	58
2.4.3.10 Analysis of component 10	59
2.4.3 Separation of the pristine soot extraction	60
2.5 Conclusion	61
References	63
Chapter 3 Synthesis, separation, structure and properties of smaller fullerene[50]: C₅₀H₁₀	65
3.1 Introduction	65
3.2 Experimentation	66
3.2.1 Reagents	66
3.2.2 Separation and characterization	66
3.2.2.1 HPLC analysis	66
3.2.2.2 MS spectrum	67
3.2.2.3 ¹ H-NMR spectrum	67
3.2.2.4 UV/Vis spectrum	67
3.2.2.5 Fluorescence spectrum	67
3.2.2.6 IR spectrum and Raman spectrum	67
3.2.2.7 Cyclic voltammetry	67
3.2.3 Synthesis, extraction and preparation separation of the products	68
3.2.3.1 Synthesis	68
3.2.3.2 Extraction	68
3.2.3.3 Separation	69
3.2.3.4 Purification	69
3.3 Results and discussion	69
3.3.1 Optimizing the conditions	69
3.3.2 Option of extraction method	70
3.3.3 Separation of target product	70
3.3.4 Characterization of C ₅₀ H ₁₀ and its property testing	72
3.3.4.1 Component of C ₅₀ H ₁₀	72
3.3.4.2 Structure of C ₅₀ H ₁₀	74
3.3.4.3 IR spectrum and Raman spectrum of C ₅₀ H ₁₀	78
3.3.4.4 UV/Vis spectrum of C ₅₀ H ₁₀	80
3.3.4.5 Fluorescence spectrum of C ₅₀ H ₁₀	81

3.3.4 Properties of $C_{50}H_{10}$	82
3.4 Other non-IPR fullerenes in the soot	85
3.5 Conclusion	85
References	87
Chapter 4 Separation and characterization of fullerene derivatives in the soot	91
4.1 Introduction	91
4.2 Experimentation	92
4.2.1 Reagents	92
4.2.2 Instruments	92
4.2.3 Analythesis of experiment and chromatography columns	92
4.3 Results and discussion	93
4.3.1 Analythesis of fullerene derivatives	93
4.3.2 Separation and characterization of C_{60} ($C_{14}H_{10}$)	93
4.3.2.1 Optimizing the separation conditions of component 3	93
4.3.2.2 Chromatographic separation of C_{60} ($C_{14}H_{10}$)	95
4.3.2.3 Mass spectrometric analysis of C_{60} ($C_{14}H_{10}$)	96
4.3.2.4 1H -NMR spectrum of C_{60} ($C_{14}H_{10}$)	98
4.3.2.4 UV/Vis spectrum of C_{60} ($C_{14}H_{10}$)	100
4.3.3 Separation and characterization of C_{70} ($C_{14}H_{10}$)	101
4.3.3.1 Chromatographic separation of component 7	101
4.3.3.2 Mass spectrum of C_{70} ($C_{14}H_{10}$)	105
4.3.3.3 1H -NMR spectrum of C_{70} ($C_{14}H_{10}$)	107
4.3.3.4 UV/Vis spectrum of C_{70} ($C_{14}H_{10}$)	109
4.3.4 Separation and characterization of hydride fullerene $C_{71}H_2$	109
4.3.4.1 HPLC of $C_{71}H_2$	109
4.3.4.2 Mass spectrum of $C_{71}H_2$	112
4.3.4.3 1H -NMR spectrum of $C_{71}H_2$	113
4.3.4.4 UV/Vis spectrum of $C_{71}H_2$	115
4.3.5 Other fullerene derivatives in the soot	116
4.4 Conclusion	117
References	118
Chapter 5 Separation and characterization of hydride fullerenes and PAHs in the soot	120
5.1 Introduction	120

5.2 Experimentation	121
5.2.1 Reagents.....	121
5.2.2 Instruments.....	121
5.2.3 Analythesis of experiment and chromatography columns.....	121
5.3 Results and discussion	122
5.3.1 Separation and characterization of $C_{60}H_8$	122
5.3.1.1 HPLC of $C_{60}H_8$	122
5.3.1.2 Mass spectrum of $C_{60}H_8$	123
5.3.1.3 1H -NMR spectrum of $C_{60}H_8$	124
5.3.1.4 UV/Vis spectrum of $C_{60}H_8$	125
5.3.2 Separation and characterization of $C_{60}H_{10}$	127
5.3.2.1 HPLC of $C_{60}H_{10}$	127
5.3.2.2 Mass spectrum of $C_{60}H_{10}$	129
5.3.2.3 1H -NMR spectrum of $C_{60}H_{10}$	130
5.3.2.4 UV/Vis spectrum of $C_{60}H_{10}$	131
5.3.3 Separation and characterization of $C_{36}H_{16}O_2$	132
5.3.3.1 HPLC of $C_{36}H_{16}O_2$	132
5.3.3.2 Mass spectrum of $C_{36}H_{16}O_2$	134
5.3.3.2 1H -NMR spectrum of $C_{36}H_{16}O_2$	136
5.4 Conclusion	137
References	138
Chapter 6 Conclusion and Prospect of synthesizing fullerene through combustion	140
Appendix	144
Acknowledgement	145

摘要

自从1985年Kroto等在实验室证实富勒烯 C_{60} 以来，这个碳的第三种同素异形体引起了世界各国科学家们的兴趣和关注，同时被誉为继1825年苯被发现以来的最大发现，从此富勒烯相关领域的研究得到了迅速发展。目前，人们一直致力于对富勒烯新物种的发现和表征、富勒烯的物理和化学性质以及富勒烯在各个领域应用的研究。对于具有独立五元环的富勒烯如 C_{60} ， C_{70} 等已经能够大量合成出来；而对于具有相邻五元环的富勒烯及其衍生物，由于其结构本身具有较大的张力导致其化学性质很活泼而不稳定，它们的合成、分离和表征具有很大的挑战性，目前主要是通过石墨电弧放电法以内嵌或外接的方式将它们稳定下来并分离得到。但由于合成的量太少制约着这类数目繁多的富勒烯物种被深入地认识、研究和开发应用。

C_{60} 等经典富勒烯由石墨电弧放电法实现了宏量合成，而火焰燃烧法则实现了其工业化生产。对于含相邻五元环（non-IPR）的富勒烯，如果也可以通过燃烧法合成，那么就可望实现规模化生产。本论文研究工作就对在低压苯氧扩散火焰燃烧法中富勒烯的形成进行了探索，合成了具有相邻五元环的小富勒烯。在本课题组成员自制的玻璃燃烧装置的基础上，本论文从对燃烧装置的改进、燃烧条件的优化、产物的提取分析以及分离表征等几个方面展开研究工作，本论文的主要内容分为六章，可以概括如下：

第一章：简要地对富勒烯的合成方法、提取工艺、分离手段和形成机理进行了相关的文献综述，以及对非独立五元环富勒烯的稳定方式进行了阐述，并阐明了该论文的选题思路和研究方向。

第二章：本章在已有燃烧装置的基础上对燃烧头、燃烧腔体和真空装置等进行了适当的改进，并使用质量流量控制器进一步优化了燃烧合成条件，使一些non-IPR富勒烯的产率有所提高，最终选择在压力为15 Torr，C/O比值大约为1.1的条件下进行烟灰的大量合成；并对提取所得到的燃烧产物进行了详细的HPLC-UV/Vis-APCI-MS联用分析，发现主要成分为多环芳烃、富勒烯氢化物和富勒烯衍生物类化合物等。

第三章：本章分离得到了小富勒烯 $C_{50}H_{10}$ ，并通过APCI-MS、NMR、IR、Raman和UV-Vis等谱学手段对其结构进行了表征，运用循环伏安法(CV)对 $C_{50}H_{10}$ 的电化学性质进行了研究。 $C_{50}H_{10}$ 的成功分离，不仅表明了小富勒烯存在于低压苯氧扩散燃烧火焰中，而且还提出了一种可以宏量和连续生产小富勒烯或其衍生物的实验方法，打破了传统的Krätschmer-Huffman石墨电弧法的局限性，并有望发展成为工业化生产；这个稳定的non-IPR (non-IPR = non-Isolated Pentagon Ring) $C_{50}H_{10}$ 的合成也为研究富勒烯(从小富勒烯演变成大富勒烯)的生长机理提供了重要的实验依据；除此之外，富勒烯氢化物也因其小的C-H键空间位阻效应和强的C-H键键能有望捕获比 C_{50} 更小的富勒烯。总之，成功地分离得到non-IPR $C_{50}H_{10}$ 为其它的未知外接小富勒烯氢化物的分离表征奠定了基础，从而为研究新的小富勒烯氢化物打开了新的局面。

第四章：本章分离得到了 C_{60} 衍生物 $C_{60}(C_{14}H_{10})$ 、 C_{70} 衍生物 $C_{70}(C_{14}H_{10})$ 和 $C_{70}(CH_2)$ ，并通过 APCI-MS、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 和 UV-Vis 等谱学手段对其结构和性质进行了表征。富勒烯以其独特的结构和理化性质，决定了它及其衍生物潜在的应用前景，分离和表征更多的富勒烯衍生物不仅对于了解燃烧法制备富勒烯过程中所发生的化学反应有很大的帮助，而且对于富勒烯衍生物的应用研究有重要意义。

第五章：本章分离得到了 $C_{60}H_8$ 和 $C_{60}H_{10}$ ，并通过 APCI-MS、 1H -NMR 和 UV-Vis 等谱学手段对其结构和性质进行了初步表征，并且可以推定它们都是 non-IPR C_{60} 异构体的氢化物，本章还分离得到了一个多环芳酮类化学物 $C_{36}H_{16}O$ ，并通过 1H -NMR、APCI-MS 和高分辨质谱(FT-MS)对其结构和分子式进行了初步表征。这些 non-IPR 富勒烯的存在让我们有理由相信燃烧法也可以生产 non-IPR 富勒烯，并能克服电弧放电法的不足(不能连续生产、耗能高、产量低)，有望实现工业化生产，为 non-IPR 富勒烯的基础研究和应用开发提供廉价的原材料。

第六章：总结了本论文的主要内容；并对富勒烯及其衍生物的合成和应用进行了一些展望；尝试了用不同的有机燃料来制备富勒烯。

关键词：non-IPR 富勒烯 富勒烯衍生物 燃烧法合成 规模化生产

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库